

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013328755

WPI Acc No: 2000-500694/ 200045

XRAM Acc No: C00-150474

XRPX Acc No: N00-371081

Toner

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000147832	A	20000526	JP 98324310	A	19981116	200045 B

Priority Applications (No Type Date): JP 98324310 A 19981116

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000147832	A		17 G03G-009/087	

Abstract (Basic): JP 2000147832 A

NOVELTY - In the toner including at least a binding resin and a colouring agent, the binding resin includes at least two of a vinyl copolymer, a polyester resin and a resin prepared by chemical reaction of the vinyl copolymer and the polyester resin, Mw is more than or equals 100,000 and Mw/Mn is more than or equals 20 in the gel permeation chromatography (GPC) of a tetrahydrofuran (THF) soluble component of the toner, the toner includes above 5 wt. % of high molecular component of above 100,000 molecular weight, a ratio $H (=100 \times AH / (AH + BH))$ of a ratio of a vinyl copolymer component (AH) :wt.%) forming the high molecular component of above 100,000 molecular weight and a ratio (BH:wt. %) of the polyester resin component, and a ratio $L (=100 \times AL / (AL + BL))$ of a ratio (AL:wt.%) of the vinyl copolymer component forming a low molecular component of less than 100,000 molecular weight and a ratio (BL:wt. %) of the polyester resin component, satisfy that H is 15 - 50, L is 5 - 40, and H is more than L, and further the toner includes a long chain alkyl alcohol compound mainly composed of long chain alkyl alcohol having 23 - 252C long chained alkyl group, or a long chained alkyl carboxylic acid compound mainly composed of long chained alkyl carboxylic acid having 22 - 251C long chained alkyl group.

USE - Effectively used in the electrophotographic, electrostatic recording, electrostatic printing and toner jetting recording processes.

pp; 17 DwgNo 0/4

Title Terms: TONER

Derwent Class: A14; A23; A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/087

International Patent Class (Additional): G03G-009/08; G03G-009/083;

G03G-009/09

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-E01D1; A10-E01; A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; D58 G0022-R D01 D51 D53; H0226; H0011-R

002 018; P0839-R F41 D01 D63; H0226

003 018; ND01; B9999 B5094 B4977 B4740; B9999 B5107-R B4977 B4740;
Q9999 Q8639 Q8617 Q8606

004 018; H0226

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-147832
(P2000-147832A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000. 5. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 G	9/087	G 0 3 G	9/08
	9/08		3 2 5
	9/083		3 0 1
	9/09		3 3 1
			3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平10-324310

(22) 出願日 平成10年11月16日 (1998. 11. 16)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 道上 正

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 松永 聡

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低温定着性が良好で、耐高温オフセット性、耐ブロッキング性に優れたトナーを提供する。

【解決手段】 結着樹脂がビニル系共重合体、ポリエステル樹脂及びビニル系共重合体とポリエステル樹脂とが化学的に反応している樹脂のうちの2つ以上を含み、トナーのTHF可溶成分のGPCにおいて、 $M_w \geq 10$ 万、 $M_w/M_n \geq 20$ であり；分子量10万以上の高分子量成分を5重量%以上含有し；ビニル系共重合体成分の割合とポリエステル樹脂成分の割合の構成比Hおよび、分子量10万未満の低分子量成分を構成するビニル系共重合体成分の割合とポリエステル樹脂成分の割合の構成比Lが、

$15 \leq H \leq 50$ $5 \leq L \leq 40$ $H > L$

を満足し、さらに炭素数23乃至252の長鎖アルキル基を有する長鎖アルキルアルコール化合物、及び炭素数22乃至251の長鎖アルキル基を有する長鎖アルキルカルボン酸化合物からなる長鎖アルキル化合物を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂及び着色剤を含むトナーにおいて、該結着樹脂がビニル系共重合体、ポリエステル樹脂及びビニル系共重合体とポリエステル樹脂とが化学的に反応している樹脂のうちの2つ以上を含み、該トナーのテトラヒドロフラン（THF）可溶成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）において、（a） $M_w \geq 10$ 万、 $M_w/M_n \geq 20$ であり、（b）分子量10万以上の高分子量成分を5重量%以上含有するものであり、（c）分子量10万以上の高分子量成分を構成するビニル系共重合体成分の割合（ A_H ：wt%）とポリエステル樹脂成分の割合（ B_H ：wt%）の構成比 $H (= 100 \times A_H / (A_H + B_H))$ および、分子量10万未満の低分子量成分を構成するビニル系共重合体成分の割合（ A_L ：wt%）とポリエステル樹脂成分の割合（ B_L ：wt%）の構成比 $L (= 100 \times A_L / (A_L + B_L))$ が、
 $15 \leq H \leq 50$
 $5 \leq L \leq 40$
 $H > L$

を満足し、さらに炭素数23乃至252の長鎖アルキル基を有する長鎖アルキルアルコールを主成分とする長鎖アルキルアルコール化合物、及び炭素数22乃至251の長鎖アルキル基を有する長鎖アルキルカルボン酸を主成分とする長鎖アルキルカルボン酸化合物からなるグループから選択される長鎖アルキル化合物が含有されていることを特徴とするトナー。

【請求項2】 該構成比 H 及び該構成比 L が、下記関係
 $20 \leq H \leq 40$
 $5 \leq L \leq 30$
 $H \geq L + 5$

を満足することを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 該結着樹脂中のビニル系共重合体成分及び又はポリエステル樹脂成分中に、両成分と反応し得るモノマー成分を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項4】 該結着樹脂中に少なくともビニル系共重合体とポリエステル樹脂とが化学的に反応している樹脂を含むことを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のトナー。

【請求項5】 該トナー中の全結着樹脂中のTHF不溶分の割合が0～30重量%であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のトナー。

【請求項6】 該トナー中のポリエステル樹脂が3価以上の多価カルボン酸もしくは多価アルコールによって架橋されていることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項7】 長鎖アルキルアルコールは、下記式
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CH}_2\text{OH}$

〔式中、 x は平均値を示し、21～250である。〕で

示される化合物であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のトナー。

【請求項8】 長鎖アルキルアルコールは、下記式
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CH}_2\text{OH}$

〔式中、 x は平均値を示し、21～100である。〕で示される化合物であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のトナー。

【請求項9】 長鎖アルキルカルボン酸は、下記式
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_y\text{COOH}$

〔式中、 y は平均値を示し、21～250である。〕で示される化合物であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のトナー。

【請求項10】 長鎖アルキルカルボン酸は、下記式
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_y\text{COOH}$

〔式中、 y は平均値を示し、21～100である。〕で示される化合物であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のトナー。

【請求項11】 該着色剤が磁性粉であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法、トナージェット方式記録法のごとき画像形成方法に用いられるトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報に記載されているごとく多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙のごとき転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧あるいは溶剤蒸気により定着し、トナー画像を得るものである。

【0003】上述の最終工程であるトナー像を紙のごときシートに定着する方法として、現在最も一般的な定着方法は、加熱ローラーによる圧着加熱方式である。

【0004】この方式は、トナーに対し離型性を有する材料で表面を形成した加熱ローラーの表面に、被定着シートのトナー像面を加圧下で接触しながら通過せしめることにより定着を行なうものである。

【0005】この方法によれば、加熱ローラー表面と被定着シートのトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行なうことができる。

【0006】しかしながらこの方法においては、加熱ローラー表面とトナー像とが熔融状態で加圧下で接触するためにトナー像の一部が定着ローラー表面に付着・転移し、次の被定着シートにこれが再転移していわゆるオフセット現象が生じ、被定着シートを汚すという問題があ

る。従って、優れた低温定着性、耐高温オフセット性を有することが必要となる。

【0007】従来、トナー用樹脂としてはポリエステル樹脂、及びスチレン系樹脂などのビニル系共重合体が主に使用されている。ポリエステル樹脂は元来低温定着性に優れた性能を有しているが、その反面高温でのオフセット現象が発生しやすいという欠点も合わせもっている。この欠点を補うためにポリエステル樹脂の分子量を上げて粘度を上げようとする、低温定着性を損なうばかりではなく、トナー製造時の粉碎性についても悪化させてしまい、トナーの微粒子化にも不適なものとなってしまふ。

【0008】またスチレン系樹脂などのビニル系共重合体は、トナー製造時の粉碎性に優れ、高分子量化が容易なため耐高温オフセット性には優れているが、低温定着性を向上させるために分子量を下げると耐ブロッキング性や現像性が悪化してしまふ。

【0009】これらの2種類の樹脂の長所を有効に生かし、欠点を補うためにこれらの樹脂を混合して使用する方法もいくつか検討されている。例えば特開昭54-114245号公報では、ポリエステル樹脂とビニル系共重合体を混合した樹脂を含有してなるトナーが開示されている。しかしながらポリエステル樹脂とビニル系共重合体とは本質的に相溶性が悪いため、これらの配合比を適切なものにしないと低温定着性、耐高温オフセット性、耐ブロッキング性をすべて満足するものとするのは難しい。また、トナー製造時に添加される着色剤やワックスなどの分散性が不十分なものとなるため、離型性が悪化することによる定着部材汚れや、現像性に問題を生じやすくなる。特に近年、微粒子化が進んでいるトナーにおいてはこの問題が顕著となる。

【0010】また特開昭56-116043号公報や特開昭58-159546号公報では、ポリエステル樹脂の存在下で単量体を重合してえられる重合体を含有することを特徴とするトナーが開示されている。特開昭58-102246号公報や特開平1-156759号公報では、不飽和ポリエステル存在下でビニル系共重合体を重合して得られる重合体を含有することを特徴とするトナーが開示されている。特開平2-881号公報では、酸価含有スチレン系樹脂とポリエステル樹脂とをエステル化した重合体を含有することを特徴とするトナーが開示されている。これらの方法では、ポリエステル樹脂とビニル系共重合体の相溶性は向上するものの、定着温度領域の広い、耐オフセット性に優れたトナーとしては、後述の画像特性と併せて未だ改良すべき課題を残している。

【0011】さらに近年においては、複写機のデジタル化、トナーの微粒子化により、コピー画像の高画質化が望まれている。しかし、トナーの微粒子化により画像の解像力や鮮映度を上げることはできても、種々の問題が生じてくる。まず第一に、トナーの微粒子化によりハー-

フトーン部の定着性が悪くなる。これは被定着シートの凹部に転写されたトナーは定着圧力がかかりにくく、また与えられる熱量も少なくなるためである。また凸部に転写されたトナーは、トナー層厚が薄い、トナー粒子1個あたりにかかるせん断力が大きいものとなりオフセット現象が発生しやすくなるためである。さらにトナー表面積が増えることにより、トナーの帯電特性がより環境の影響を受けやすくなる。さらにトナー粒子径を小さくすると、磁性体や着色剤、離型剤の分散状態がトナーの帯電性に大きく影響を及ぼすことは明白である。

【0012】また、最近のデジタル複写機に至っては、文字入りの写真画像においてそのコピー画像の文字は鮮明で、写真画像は原稿に忠実な濃度階調性が得られるということが要求されている。一般に、文字入り画像のコピーにおいて文字を鮮明にするためにライン濃度を高くすると、写真画像の濃度階調性が損なわれるばかりでなく、ハーフトーン部分では非常にガサついた画像になる。さらに、ライン濃度を高くするとトナーののり量が多いために、転写時にトナーが感光体に押しつけられ感光体に付着して、かえってライン上のトナーが抜けたいわゆる中抜け現象を起こし、低画質のコピー画像となる。また逆に写真画像の濃度階調性を良くしようとすると、文字ラインの濃度が低下し鮮明さが悪くなる。近年においては、画像濃度を読み取り、デジタル変換によって濃度階調性はある程度改良されてきてはいる。しかし未だ十分とはいえないのが現状である。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述のごとき問題点を解決し、

(1) 低温定着性、耐高温オフセット性、耐ブロッキング性に優れ、

(2) 小粒径化してもハーフトーン部分において優れた定着性を示し、

(3) 転写時の中抜け現象、感光体融着、クリーニング不良などの問題を起こさない

(4) 定着部材汚れの少ないトナーを提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含むトナーにおいて、該結着樹脂がビニル系共重合体、ポリエステル樹脂及びビニル系共重合体とポリエステル樹脂とが化学的に反応している樹脂のうちの2つ以上を含み、該トナーのテトラヒドロフラン(THF)可溶成分のゲルパーミエションクロマトグラフィーにおいて、(a) $M_w \geq 10$ 万、 $M_w/M_n \geq 2.0$ であり、(b) 分子量10万以上の高分子量成分を5重量%以上含有するものであり、(c) 分子量10万以上の高分子量成分を構成するビニル系共重合体成分の割合(A_H : wt%)とポリエステル樹脂成分の割合(B_H : wt%)の構成比 $H (= 100 \times A_H / (A_H +$

B_H) および、分子量10万未満の低分子量成分を構成するビニル系共重合体成分の割合 (A_L : wt%) とポリエステル樹脂成分の割合 (B_L : wt%) の構成比 $L (=100 \times A_L / (A_L + B_L))$ が、

$$15 \leq H \leq 50 \dots (1)$$

$$5 \leq L \leq 40 \dots (2)$$

$$H > L \dots (3)$$

を満足し、さらに炭素数23乃至252の長鎖アルキル基を有する長鎖アルキルアルコールを主成分とする長鎖アルキルアルコール化合物、及び炭素数22乃至251の長鎖アルキル基を有する長鎖アルキルカルボン酸を主成分とする長鎖アルキルカルボン酸化合物からなるグループから選択される長鎖アルキル化合物が含有されていることを特徴とするトナーに関する。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明のトナーでは、結着樹脂として使用するビニル系共重合体とポリエステル樹脂の分子量及び分子量分布を規定し、さらに低分子量成分と高分子量成分とでビニル系共重合体成分とポリエステル樹脂成分の構成比を上記式(1)～(3)のように最適化することにより、低温定着性、耐高温オフセット性及び粉砕性を改善することが可能となる。

【0016】さらには炭素数23乃至252の長鎖アルキル基を有する長鎖アルキルアルコールを主成分とする長鎖アルキルアルコール化合物、及び炭素数22乃至251の長鎖アルキル基を有する長鎖アルキルカルボン酸を主成分とする長鎖アルキルカルボン酸化合物からなるグループから選択される長鎖アルキル化合物を含有することにより、これらの成分が感光体に対してのすべり性に優れるため、転写時における中抜け現象、感光体融着、クリーニング不良などが改善されるものである。

【0017】またこれらの長鎖アルキルカルボン酸化合物が、ビニル系共重合体成分及びポリエステル樹脂成分の両方に良好な相溶性を示すことにより、トナー中での分散性も良好となるため、トナーを微粒化しても遊離した成分を発生することもなく、定着部材からの離型性に優れ、長期に渡り安定した現像性を有するトナーが達成可能となる。ここで「ビニル系共重合体成分」とは、ビニル系共重合体と、ポリエステル樹脂と化学的に反応しているビニル系共重合体の和を表わしている。同様に「ポリエステル樹脂成分」とは、ポリエステル樹脂と、ビニル系共重合体と化学的に反応しているポリエステル樹脂の和を表している。これはトナー中のTHF可溶分を分取液体クロマトグラフィーにより分子量10万以上の高分子量成分と10万未満の低分子量成分とに分離し、これらを 1H -NMR(核磁気共鳴)スペクトルによりそれぞれの成分を定量することができる。

【0018】上記式において、H(高分子量成分中でのビニル系共重合体成分の割合)が15%よりも小さくなると、耐高温オフセット性が悪化したり、本来粉砕性の

悪いポリエステル樹脂の効果が顕著となるためにトナーの微粒化が困難となり、微粒化しようとする製造コストが上がってしまう。またHが50%よりも大きくなると高分子量ビニル系共重合体が低温定着性を阻害するようになる。このためHは15～50%、好ましくは20～40%が良い。

【0019】ここで、高分子量成分の組成比について述べたが、上述の効果をj得るためにはトナーのTHF可溶分のGPC分子量において、分子量10万以上の成分を5重量%以上含むことが必要である。

【0020】次にL(低分子量成分中でのビニル系共重合体成分の割合)が40%よりも大きくなると、低温定着性が悪化する。またLが5%よりも小さくなると高分子量成分との相溶性が悪化してしまい、トナー化したときに着色剤やワックスの分散不良を生じやすくなり、長期に渡り安定した現像性を有するトナーとは成り得なくなる。このためLは5～40%、好ましくは5～30%が良い。

【0021】またHよりもLが大きくなると低温定着性及び耐高温オフセット性のバランスを取るのが難しくなるため、 $H-L > 0$ 、好ましくは $H-L \geq 5$ が良い。

【0022】また本発明ではトナー中の結着樹脂のTHF可溶成分の構成比について述べているが、以上の効果を妨げない程度にトナー中の結着樹脂にTHF不溶分を含んでいても構わない。具体的には、トナー中の全結着樹脂中のTHF不溶成分が0～30重量%であることが好ましい。

【0023】トナー中の結着樹脂のTHF可溶分のGPCにおいて、 M_w は10万以上、 M_w/M_n は20以上であることが必要である。 M_w が10万より小さくなると耐高温オフセット性が悪化し、 M_w/M_n が20より小さくなると低温定着性及び耐高温オフセット性のバランスを取るのが難しくなる。

【0024】このような樹脂を製造するには、以下に挙げる製法により合成することが好ましい。

(1) 不飽和ポリエステル樹脂存在下でビニル系単量体をラジカル重合する。

(2) 官能基を有するビニル系重合体存在下でポリエステル樹脂を製造する。

(3) ビニル系単量体と多価アルコール、多価カルボン酸を混合し、同時にあるいは段階的にラジカル重合とエステル化反応を行ない製造する。

【0025】上記(1)及び(2)では低分子量重合体及び高分子量重合体を個別に製造するか、もしくはどちらかの重合体存在下で他方の重合体を製造し、(3)では反応するモノマー(ビニル系単量体、酸、アルコール)の組成を逐次変更することにより、重合体の混合比率を制御することが可能である。

【0026】本発明に用いられる長鎖アルキルアルコールは、式(1)で示される。

【0027】 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CH}_2\text{OH}$ (1)
(x は平均値を示し、21~250、好ましくは21~100である。)

【0028】例えば、エチレンをチーグラ触媒を用いて重合し、重合終了後酸化して、触媒金属とポリエチレンとのアルコキシドを生成する。この後、加水分解することにより、長鎖アルキルアルコールを得る。この様にして得られた長鎖アルキルアルコールは、分岐が少なく、小さく、さらに分子量分布がシャープであり、本発明の目的にそったものである。

【0029】本発明に用いられる長鎖アルキルカルボン酸は、式(2)で示される。

【0030】 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_y\text{COOH}$ (2)
(y は平均値を示し、21~250、好ましくは21~100である。)

【0031】この長鎖アルキルカルボン酸は式(1)で示される長鎖アルキルアルコールを酸化することにより得られる。

【0032】長鎖アルキルアルコール化合物中における各長鎖アルキルアルコール成分の含有割合(重量%)は、GC-MS分析法によって、分析することが可能である。例えば、VG Organic社製のGC-MS分析器(VG TRIO-1)を使用し、columnとしてJ&W社製のDB-1又はDB-5を使用して分析することが可能である。分析に際しては、長鎖アルキルアルコール成分をトリメチルシリルクロライドの如きシリル化剤でシリル化した後にGC-MS分析することが好ましい。長鎖アルキルカルボン酸成分中における各長鎖アルキルカルボン酸成分の含有割合も同様な方法で分析可能である。

【0033】式(1)及び式(2)中で x または y は平均値を示しており、その平均値である x または y が21~250、好ましくは21~100が好ましい。 x または y が21未満の場合は、感光体に対してのすべり性の付与能が小さくなり、転写時における中抜け現象、感光体融着、クリーニング不良などの問題が発生しやすく、さらにはトナーの保存安定性が低下しやすい。 x または y が250より大きい場合は、融点が高くなるために低温定着性を阻害するようになる。

【0034】炭素数23乃至252の長鎖アルキル基を有する長鎖アルキルアルコールは、60wt%以上(より好ましくは、70wt%以上)長鎖アルキルアルコール化合物に含有されていることが好ましい。また、炭素

数22乃至251の長鎖アルキル基を有する長鎖アルキルカルボン酸は、60wt%以上(好ましくは、70wt%以上)長鎖アルキルカルボン酸化合物に含有されていることが好ましい。

【0035】長鎖アルコールは、炭素数37個以上の長鎖アルキルアルコール成分が全アルキルアルコール中に50wt%以上含有されていることが好ましい。長鎖カルボン酸は、炭素数38個以上の長鎖アルキルカルボン酸成分が全アルキルカルボン酸中に50wt%以上含有されていることが好ましい。炭素数37個以上の長鎖アルキルアルコール成分及び炭素数38個以上の長鎖アルキルカルボン酸成分の含有量が50wt%未満であると、感光体にトナーの融着が発生したり、トナーの保存安定性が低下しやすい。

【0036】本発明に用いられる長鎖アルキルアルコールまたは長鎖アルキルカルボン酸の融点は91℃以上であることが好ましい。長鎖アルキルアルコールまたは長鎖アルキルカルボン酸の融点が91℃未満であると、トナー製造工程における混練時に溶出分離し易く、トナー粒子中における分散が悪くなる傾向にある。従ってこのようなトナーは、感光体融着も発生し易く、保存安定性が低下するばかりでなく、トナー粒子の流動性の違いが生じやすいために、帯電特性は不均一なものとなり、カブリが発生しやすく、画質もがさついたものとなる。

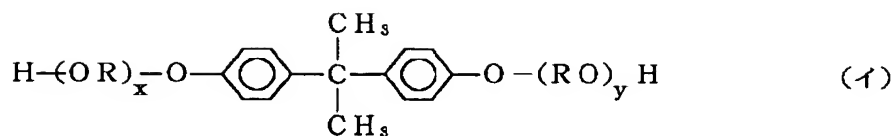
【0037】これら長鎖アルキルアルコール及び/又は長鎖アルキルカルボン酸は、結着樹脂成分100重量部当り、0.1~30重量部、好ましくは0.5~20重量部使用するのが好ましい。0.1重量部未満であると、前述したような効果が少なく、30重量部より多く用いると、トナーの耐ブロッキング性が低下しトナー製造時における粉碎性が低下する。

【0038】本発明に用いられるポリエステル樹脂のモノマーとしては以下のものが挙げられる。

【0039】アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル1,3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、また(イ)式で表わされるビスフェノール誘導体；

【0040】

【化1】

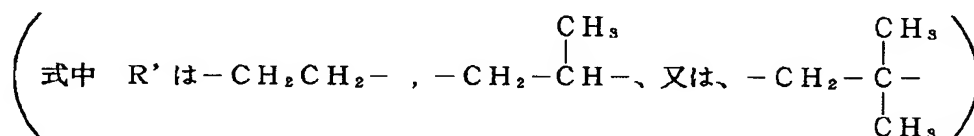
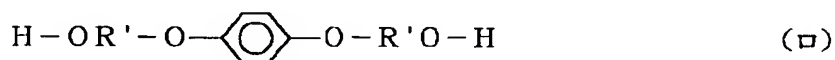


(式中、Rはエチレン又はプロピレン基であり、x, yはそれぞれ
1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。)

【0041】また(ロ)式で示されるジオール類；

【化2】

【0042】



等が挙げられる。

【0043】また、全酸成分中50mol%以上を含む2価のカルボン酸としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸等のベンゼンジカルボン酸類又はその無水物；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等のアルキルジカルボン酸類又はその無水物；またさらに炭素数6~18のアルキル基で置換されたこはく酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸またはその無水物などが挙げられる。

【0044】また、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルビタン、さらには、例えばノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル等の多価アルコール類；トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物などの多価カルボン酸類等が挙げられる。

【0045】本発明の実施上特に好ましいポリエステル樹脂のアルコール成分としては、前記(イ)式で示されるビスフェノール誘導体であり、酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸又はその無水物、こはく酸、n-ドデセニルコハク酸、またはその無水物、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸などのジカルボン酸類が挙げられる。また本発明のポリエステル樹脂は3価以上の多価カルボン酸もしくは多価アルコールによって架橋されていることが好ましく、架橋成分としては無水トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ペンタエリスリトール、ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルが好ましいものとして挙げられる。

【0046】ビニル系樹脂を生成するためのビニル系モノマーとしては、次のようなものが挙げられる。

【0047】スチレン；o-メチルスチレン、m-メチ

ルスチレン、p-メチルスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、m-ニトロスチレン、o-ニトロスチレン、p-ニトロスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きスチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニルデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きα-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロピルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニル

ピロリドンの如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体等が挙げられる。

【0048】さらに、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和二塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き α 、 β -不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き α 、 β -不飽和酸無水物、該 α 、 β -不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【0049】さらに、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸エステル類；4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)スチレン、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレンの如きヒドロキシ基を有するモノマーが挙げられる。

【0050】また、必要に応じて以下に例示するような架橋性モノマーで架橋された重合体であってもよい。

【0051】芳香族ジビニル化合物として例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンが挙げられ；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート及び以上の化合物のアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたものが挙げられ；芳香族基及

びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；ポリエステル型ジアクリレート類として例えば、商品名MANDA(日本化薬)が挙げられる。

【0052】多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテートが挙げられる。

【0053】これらの架橋剤は、他のモノマー成分100重量部に対して、0.01~10重量部(さらに好ましくは0.03~5重量部)用いることができる。

【0054】これらの架橋性モノマーのうち、トナー用樹脂に定着性、耐オフセット性の点から好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物(特にジビニルベンゼン)、芳香族基及びエーテル結合を1含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が挙げられる。

【0055】本発明ではビニル系共重合体成分及び/又はポリエステル樹脂成分中に、両樹脂成分と反応し得るモノマー成分を含むことが好ましい。ポリエステル樹脂成分を構成するモノマーのうちビニル系共重合体と反応し得るものとしては、例えば、フタル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸又はその無水物などが挙げられる。ビニル系共重合体成分を構成するモノマーとしては、カルボキシル基又はヒドロキシ基を有するものや、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル類が挙げられる。

【0056】本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合、磁性トナーに含まれる磁性材料としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライトの如き酸化鉄、及び他の金属酸化物を含む酸化鉄；Fe、Co、Niのような金属、あるいは、これらの金属とAl、Co、Cu、Pb、Mg、Ni、Sn、Zn、Sb、Be、Bi、Cd、Ca、Mn、Se、Ti、W、Vのような金属との合金、およびこれらの混合物等が挙げられる。

【0057】具体的には、磁性材料としては、四三酸化鉄(Fe_3O_4)、三二酸化鉄($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、酸化鉄亜鉛(ZnFe_2O_4)、酸化鉄イットリウム($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)、酸化鉄カドミウム(CdFe_2O_4)、酸化鉄ガドリニウム($\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{-O}_{12}$)、酸化鉄銅(CuFe_2O_4)、酸化鉄鉛($\text{PbFe}_{12}\text{-O}_{19}$)、酸化鉄ニッケル(NiFe_2O_4)、酸化鉄ネオジム(NdFe_2O_3)、酸化鉄バリウム($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)、酸化鉄マグネシウム(MgFe_2O_4)、酸化鉄マンガン(MnF

e_2O_4)、酸化鉄ランタン($LaFeO_3$)、鉄粉(Fe)、コバルト粉(Co)、ニッケル粉(Ni)等が挙げられ、上述した磁性材料を単独で或いは2種以上の組合せて使用する。特に好適な磁性材料は、四三酸化鉄又は γ -三三酸化鉄の微粉末である。

【0058】これらの強磁性体は平均粒径が $0.1 \sim 2 \mu m$ (より好ましくは $0.1 \sim 0.5 \mu m$)で、 $10 K$ エルステッド印加での磁気特性が抗磁力 $20 \sim 150$ エルステッド、飽和磁化 $50 \sim 200 emu/g$ (好ましくは $50 \sim 100 emu/g$)、残留磁化 $2 \sim 20 emu/g$ のものが好ましい。

【0059】結着樹脂 100 重量部に対して、磁性体 $10 \sim 200$ 重量部、好ましくは $20 \sim 150$ 重量部使用するのが良い。

【0060】磁性体の他に、着色剤としては、カーボンブラック、チタンホワイトやその他の顔料及び/又は染料を用いることができる。例えば本発明のトナーを磁性カラートナーとして使用する場合には、染料としては、C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アシッドレッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6等がある。顔料としては、ミネラルファーストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、プリリアントカーミン3B、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC、ピグメントグリーン

B、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等がある。

【0061】本発明のトナーを二成分フルカラー用トナーとして使用する場合には、着色剤として、次の様なものが挙げられる。マゼンタ用着色顔料としては、C.

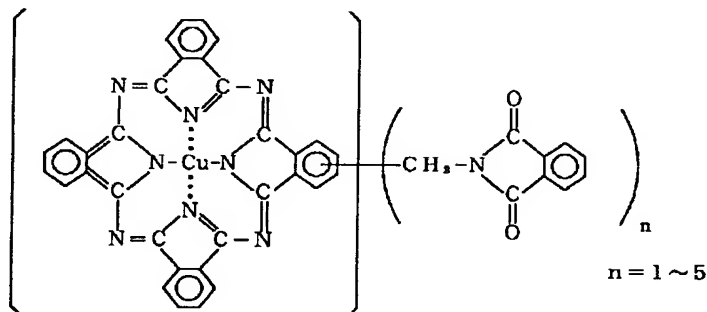
1. ピグメントレッド1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 163, 202, 206, 207, 209、C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. バットレッド1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35等が挙げられる。

【0062】上記顔料を単独で使用しても構わないが、染料と顔料と併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。マゼンタ用染料としては、C. I. ソルベントレッド1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109, 121、C. I. ディスパーズレッド9、C. I. ソルベントバイオレット8, 13, 14, 21, 27、C. I. ディスパーズバイオレット1等の油溶染料、C. I. ベーシックレッド1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40、C. I. ベーシックバイオレット1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, 27, 28等の塩基性染料が挙げられる。

【0063】シアン用着色顔料としては、C. I. ピグメントブルー2, 3, 15, 16, 17、C. I. バットブルー6、C. I. アシッドブルー45又は次式で示される構造を有するフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を $1 \sim 5$ 個置換した銅フタロシアニン顔料である。

【0064】

【化3】



【0065】イエロー用着色顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10,

11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 65, 73, 83、C. I. バットイエロー1, 3, 20

等が挙げられる。

【0066】非磁性の着色剤の使用量は結着樹脂100重量部に対して、0.1～60重量部好ましくは0.5～50重量部である。

【0067】本発明において、必要に応じて、一種または二種以上の離型剤をトナー粒子中に含有させてもかまわない。

【0068】本発明に用いられる離型剤としては次のものが挙げられる。低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックス、また酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、またはそれらのブロック共重合体；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックスなどの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類、及び脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸化したものなどが挙げられる。さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸などの飽和直鎖脂肪酸類；ブランジン酸、エリオステアリン酸、バリナリン酸などの不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールなどの飽和アルコール類；ソルビトールなどの多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドなどの脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドなどの飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' ジオレイルセバシン酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N, N' ジステアリルイソフタル酸アミドなどの芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪族金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸などのビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリドなどの脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物油の水素添加などによって得られるヒドロキシ基を有するメチルエステル化合物などが挙げられる。

【0069】本発明において特に好ましく用いられるワックスとしては、脂肪族炭化水素系ワックスが挙げられる。例えば、アルキレンを高圧下でラジカル重合あるいは低圧下でチーグラー触媒で重合した低分子量のアルキレンポリマー；高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー；一酸化炭素及び水素を含む合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素の蒸留残分から、あるいはこれらを水素添加して得られる

合成炭化水素ワックスがよい。さらにプレス発汗法、溶剤法、真空蒸留の利用や分別結晶方式により炭化水素ワックスの分別を行なったものがより好ましく用いられる。母体としての炭化水素は、金属酸化物系触媒（多くは2種以上の多元系）を使用した一酸化炭素と水素の反応によって合成されるもの〔例えばジントール法、ヒドロコール法（流動触媒床を使用）によって合成された炭化水素化合物〕；ワックス状炭化水素が多く得られるアーゲ法（同定触媒床を使用）により得られる炭素数が数百ぐらいまでの炭化水素；エチレンなどのアルキレンをチーグラー触媒により重合した炭化水素が、分岐が少なく小さく、飽和の長い直鎖状炭化水素であるので好ましい。特にアルキレンの重合によらない方法により合成されたワックスがその分子量分布からも好ましいものである。

【0070】ワックスの分子量分布では、分子量400～2400の領域に、好ましくは450～2000、特に好ましくは500～1600の領域にメインピークが存在することが良い。このような分子量分布をもたせることによりトナーに好ましい熱特性を付与することができる。

【0071】離型剤は結着樹脂100重量部あたり0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部使用するのが良い。

【0072】離型剤は通常、樹脂を溶剤に溶解し樹脂溶液温度を上げ、攪拌しながら添加混合する方法や、混練時に混合する方法で結着樹脂に含有される。

【0073】本発明のトナーは、その帯電性をさらに安定化させる為に必要に応じて荷電制御剤を用いることができる。荷電制御剤は、樹脂成分100重量部当たり0.1～10重量部、好ましくは0.1～5重量部使用するのが好ましい。荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。

【0074】トナーを負帯電性に制御するものとして、例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効で、その例としてはモノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸の金属錯体又は金属塩が挙げられる。他には、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類やビスフェノールなどのフェノール誘導体が挙げられる。

【0075】トナーを正荷電性に制御するものとして、ニグロシン及び脂肪酸金属塩などによる変性物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどの四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩などのオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン

酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン酸、フェロシアン化合物など) ; 高級脂肪酸の金属塩 ; ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイドなどのジオルガノスズオキサイド ; ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートなどのジオルガノスズボレートが挙げられる。これらを単独であるいは2種類以上組み合わせて用いることができる。これらの中でもニグロシン系化合物、四級アンモニウム塩などの荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

【0076】本発明のトナーに流動性向上剤を添加しても良い。流動性向上剤は、トナーに添加することにより、流動性が添加前後を比較すると増加し得るものである。例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末の如きフッ素系樹脂粉末 ; 湿式製法シリカ、乾式製法シリカの如き微粉末シリカ、微粉末酸化チタン、微粉末アルミナ、それらをシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコーンオイルにより表面処理を施した処理シリカ、処理酸化チタン、処理アルミナがある。

AEROSIL (日本アエロジル社)

Ca-O-SiL (CABOT Co. 社)

Wacker HDK N 20

(WACKER-CHEMIE GMBH社)

D-C Fine Silica (ダウコーニングCo. 社)

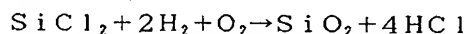
Fransol (Fransil社)

【0082】さらには、該ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体に疎水化処理した処理シリカ微粉体がより好ましい。該処理シリカ微粉体において、メタノール滴定試験によって測定された疎水化度が30~80の範囲の値を示すようにシリカ微粉体を処理したものが特に好ましい。

【0083】疎水化方法としては、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物等で化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたシリカ微粉体を有機ケイ素化合物で処理する。

【0077】好ましい流動性向上剤としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された微粉体であり、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるものである。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸水素塩中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は次の様なものである。

【0078】



【0079】この製造工程において、塩化アルミニウム又は塩化チタン等の他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、シリカとしてはそれらも包含する。その粒径は、平均の一次粒径として、0.001~2 μm の範囲内であることが好ましく、特に好ましくは、0.002~0.2 μm の範囲内のシリカ微粉体を使用するのが良い。

【0080】ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えば以下の様な商品名で市販されているものがある。

【0081】

130

200

300

380

TT600

MOX170

MOX80

COK84

M-5

MS-7

MS-75

HS-5

EH-5

V15

N20E

T30

T40

【0084】有機ケイ素化合物としては、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、 α -クロルエチルトリクロルシラン、 p -クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラ

ン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンおよび1分子当り2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のSiに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサン等がある。さらに、ジメチルシリコンオイルの如きシリコンオイルが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

【0085】流動性向上剤は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が30m²/g以上、好ましくは50m²/g以上のものが良好な結果を与える。トナー100重量部に対して流動性向上剤0.01~8重量部、好ましくは0.1~4重量部使用するのが良い。

【0086】本発明のトナーを作製するには結着樹脂、着色剤及び/又は磁性体、荷電制御剤またはその他の添加剤を、ヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合機により充分混合し、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶解、捏和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめ、熔融混練物を冷却固化後に固化物を粉碎し、粉碎物を分級して本発明のトナーを得ることができる。

【0087】さらに、流動性向上剤とトナーをヘンシェルミキサーの如き混合機により充分混合し、トナー粒子表面に流動性向上剤を有するトナーを得ることができる。

【0088】本発明に係るトナーのTHF可溶分の分子量、THF不溶分の割合及び¹H-NMRの測定方法は以下に示す通りである。後述の実施例もこの方法に基づいている。

【0089】(1) 分子量の測定

GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィ) によるクロマトグラムの分子量は次の条件で測定される。

【0090】すなわち、40℃のヒートチャンパー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに溶媒としてTHF (テトラヒドロフラン) を毎分1mlの流速で流す。現像剤をTHFに溶解し一晩静置した後、0.2μmフィルターで濾過し、その濾液を試料として用いる。試料濃度として0.05~0.6重量%に調整した樹脂のTHF試料溶液を50~200μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えばPressure Chemical Co. 製あるいは、東洋ソーダ工業社製の分子量が6×10²、2.1×10³、4×10³、1.75×10⁴、5.1×10⁴、1.1×10⁵、3.9×10⁵、8.6×10⁵、2×10⁶、4.48×10⁶のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用

いるのが適当である。また検出器にはRI (屈折率) 検出器を用いる。

【0091】なおカラムとしては、10³~2×10⁶の分子量領域を的確に測定するために市販のポリスチレンゲルカラムを複数組み合わせるのが良く、例えばWaters社製のμ-styragel 500、10³、10⁴、10⁵の組み合わせや、昭和電工社製のshodex KA-801、802、803、804、805、806、807の組み合わせが好ましい。

【0092】(2) THF不溶分の割合の測定
トナーを1g秤量し、円筒ろ紙 (例えばNo. 86R サイズ 28×100mm 東洋ろ紙社製) に入れてソックスレー抽出器にかける。溶媒としてTHF 200mlを用いて約6時間抽出する。このときTHFの抽出サイクルが約4~5分に1回になるような還流速度で抽出を行なう。抽出終了後円筒ろ紙をとりだし、秤量することによってトナー中の樹脂の不溶分を得る。

【0093】トナーが樹脂成分以外の磁性体又は顔料などのTHF不溶分を含有している場合、円筒ろ紙に入れたトナーの重量をW₁gとし、抽出されたTHF可溶樹脂成分の重量をW₂gとし、トナーに含まれている樹脂成分以外のTHF不溶成分の重量をW₃gとすると、THF不溶分の含有量は下記式から求められる。

【0094】

【数1】

$$\text{THF不溶分(重量\%)} = \frac{W_1 - (W_2 - W_3)}{W_1 - W_3} \times 100$$

【0095】ソックスレー抽出装置の一例を図1に示す。

【0096】容器1に入っているTHF 2はヒーター8で加熱され気化し、気化したTHFは管7を通して冷却器5に導かれる。冷却器5は冷却水6で常時冷却されている。冷却器5で冷却されて液化したTHFは円筒ろ紙3を有する貯留部にたまり、THFの液面が中管4よりも高くなると、貯留部からTHFが容器1に排出される。円筒ろ紙に入っているトナーは、循環するTHFによって抽出処理される。

【0097】(3) トナー中のTHF可溶分の¹H-NMR (核磁気共鳴) スペクトルの測定

測定装置 : FT NMR装置 JNM-EX400 (日本電子社製)

測定周波数 : 400MHz

パルス条件 : 5.0μs

データポイント : 32768

遅延時間 : 25sec

周波数範囲 : 10500Hz

積算回数 : 16回

測定温度 : 40℃

試料 : 測定試料200mgをφ5mmのサンプルチューブに入れ、溶媒としてCDCl₃ (TMS 0.0

5%)を添加し、これを40℃の恒温槽内で溶解させて調製する。

【0098】(4)長鎖アルキル化合物の融点の測定
ワックスの融点は、DSCにおいて測定されるワックスの吸熱ピークの最大ピークのピークトップの温度をもってワックスの融点とする。

【0099】ワックスの示差走査熱量計によるDSC測定では、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定することが好ましい。例えばパーキンエルマー社製のDSC-7が利用できる。測定方法はASTM D3

〔樹脂製造例〕

- ・テレフタル酸
- ・ドデセニルコハク酸
- ・無水トリメリット酸
- ・式(イ)で表わされるビスフェノール誘導体
(R:プロピレン基で $x+y=2$ 、2)
(R:エチレン基で $x+y=2$ 、2)

上記原料をエステル化触媒と共に5リットルオートクレーブに仕込み、還流冷却器、水分離装置、N₂ガス導入管、温度計及び攪拌装置を付し、フラスコ内にN₂ガスを導入しながら230℃で縮重合反応を行ない、低架橋度ポリエステル樹脂を得た。

【0102】ここで得られたポリエステル樹脂90重量部をキシレン100重量部に完全に溶解後、スチレン7.5重量部、2-エチルヘキシルアクリレート2.5

- ・テレフタル酸
- ・ドデセニルコハク酸
- ・無水トリメリット酸
- ・式(イ)で表されるビスフェノール誘導体
(R:プロピレン基で $x+y=2$ 、2)
(R:エチレン基で $x+y=2$ 、2)

を上記同様に縮重合反応を行ない、得られたポリエステル樹脂75重量部をキシレン100重量部に溶解後、スチレン19重量部、2-エチルヘキシルアクリレート6重量部及び上記の重合開始剤を0.04重量部溶解したものを窒素雰囲気下約125℃の温度で、約3時間かけて滴下した。そのままの温度で熟成し、脱溶剤することによりポリエステル樹脂、ビニル系共重合体およびこれらが化学的に反応した樹脂を含む樹脂Bを得た。

【0104】本発明の樹脂A及びBにおいて、ビニル系共重合体とポリエステル樹脂組成物とが化学的に反応していることは¹³C-NMRにより検証することができる。

【0105】一般的にスチレンと共重合したアクリル酸エステルのエステル基の¹³C-NMRにより測定されるシグナルは、アクリル酸エステルの単独重合体のそれよ

418-82に準じて行う。本発明に用いられるDSC曲線は1回昇温、降温させ前履歴を取ったあと、昇温速度10℃/minで、昇温させたときに測定されるDSC曲線を用いる。

【0100】

【実施例】以下樹脂製造例及び実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0101】

32.0mol%
8.2mol%
0.8mol%

38.8mol%
20.2mol%

重量部、及び重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを0.1重量部溶解したものを、窒素雰囲気下約135℃の温度で、約1時間かけて滴下した。そのままの温度で熟成し、脱溶剤することによりポリエステル樹脂、ビニル系共重合体およびこれらが化学的に反応した樹脂を含む樹脂Aを得た。

【0103】次に

24.0mol%
14.6mol%
7.0mol%

35mol%
19.4mol%

リスチレンのベンゼン環の影響により高磁場側へ数ppmシフトする現象が知られている。この現象はエステル基としてポリエステル樹脂組成物が存在する場合も同様である。ここでは、トリメリット酸のカルボキシル基の炭素に注目した。

【0106】低架橋度ポリエステル樹脂組成物の¹³C-NMR測定結果を図2に、低架橋度ポリエステル樹脂組成物と反応したのと同じ組成のスチレンと2-エチルヘキシルアクリレートの測定結果を図3に、本発明の樹脂Aの¹³C-NMR測定結果を図4に示す。

【0107】各々の樹脂組成物の測定結果を表1に示す。

【0108】

【表1】

¹³C - NMR 測定結果

	新たに検出 されたシグナル (約168ppm)	トリメチル酸の カルボキシル基のシグナル		アクリル酸エステル のカルボキシル基のシグナル (約176ppm)
		(約172ppm)	(約174ppm)	
低架橋度ポリエステル	—	○	○	—
ビニル系共重合体	—	—	—	○
本発明の樹脂A	○	○	○	○

【0109】以上得られた樹脂A及びBを、それぞれ70重量部と30重量部とを溶融ブレンドすることにより、THF不溶分を23重量%含む結着樹脂(ア)を得た。この樹脂のTHF可溶分中のビニル系共重合体の割合は20重量%であった。

〔実施例1〕

- ・結着樹脂(ア)
- ・アゾ系鉄錯体化合物
- ・磁性酸化鉄

・式(1)で表される長鎖アルキルアルコール($x=48$)

上記混合物を130℃に加熱された二軸エクストルーダーで溶融混練し、冷却した混合物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎物を風力分級機で分級し、重量平均径7.5 μ mの磁性トナーを得た。このトナーのTHF可溶分のGPCによる分子量測定を行ない、さらに分取液体クロマトグラフィーにより分子量が10万未満の低分子量成分と10万以上の高分子量成分とに分けた結果、高分子量成分を12重量%含む、低分子量成分中のビニル系共重合体の割合Iは18であり、高分子量成分中のビニル系共重合体の割合Hは30であった。またトナー中の結着樹脂のTHF不溶分が10%含まれていた。

【0112】この磁性トナー100重量部に対し、疎水性乾式シリカ(BET200m²/g)1.0重量部をヘンシェルミキサーにて外添添加して現像剤とした。

【0113】この現像剤を用いて、キヤノン製複写機NP-6750にて画像濃度が1.3及び0.5の未定着画像を得、NP-6750と構成が同じである定着器にて温度を変えて定着テストを行った。この結果、定着可能領域は画像濃度1.4のものが150～240℃、画像濃度が0.5のものが160～240℃であった。

【0114】さらにこの現像剤を用いて、キヤノン製複写機NP-6750にて、50,000枚の複写試験を行った。この際、定着ローラのクリーニングウェブを取り除き複写試験を行った。その結果、白地部のカブリも少なく、転写中抜けもなく、初期画像とほとんど変化のない高画質のものであった。さらに感光体へのトナーの融着、クリーニング不良はまったく起こらなかった。また定着部材への汚れも発生しなかった。その詳細は表4

【0110】以下同様にして、単量体を変更することにより、表2に示すような結着樹脂(イ)～(コ)を得た。

【0111】

100重量部
3重量部
80重量部
5重量部

に示す。

【0115】〔実施例2～6〕実施例1において結着樹脂を(イ)～(カ)に変え、長鎖アルキル化合物を表3に示すアルキルアルコールに変えて現像剤を調製した結果、表3に示すような現像剤が得られた。これらの現像剤を用いて実施例1と同様な試験を行ったところ、表4に示すような良好な結果が得られた。

【0116】〔実施例7〕実施例1において、長鎖アルキル化合物を表3に示すアルキルカルボン酸に変えて現像剤を調製した結果、表3に示すような現像剤が得られた。これらの現像剤を用いて実施例1と同様な試験を行ったところ、表4に示すような良好な結果が得られた。

【0117】〔比較例1～4〕実施例1において結着樹脂を(キ)～(コ)に変え、長鎖アルキル化合物を表3に示すアルキルアルコールに変えて現像剤を調製した結果、表3に示すような現像剤が得られた。これらの現像剤を用いて実施例1と同様な試験を行ったところ、表4に示すような結果が得られた。

【0118】〔比較例5〕実施例3において、長鎖アルキル化合物をポリプロピレン(融点138℃)に変えて現像剤を調製した結果、表3に示すような現像剤が得られた。これらの現像剤を用いて実施例1と同様な試験を行ったところ、表4に示すような結果が得られた。

【0119】〔比較例6〕実施例1において、結着樹脂をポリエステル樹脂(サ)に変えて現像剤を調製した結果、表3に示すような現像剤が得られた。これらの現像剤を用いて実施例1と同様な試験を行ったところ、表4に示すような結果が得られた。

【0120】

【表2】

結着樹脂No.	ポリエステル単量体	ビニル系重合体の単量体	THF可溶分中のビニル系 共重合体成分の割合	THF不溶分の割合
(ア)	PO-BPA、EO-BPA TPA、DSA、TMA	St、2-EHA	20	23
(イ)	PO-BPA、EO-BPA TPA、FA、TMA	St、2-EHA	15	10
(ウ)	PO-BPA、EO-BPA FA、TMA	St、2-EHA	40	28
(エ)	PO-BPA、EG TPA、DSA、TMA	St、2-EHA	32	40
(オ)	PO-BPA、EO-BPA TPA、DSA、TMA	St、2-EHA	10	10
(カ)	PO-BPA、EO-BPA MA、TMA	St、2-EHA	25	24
(キ)	EO-BPA、EG TPA、DSA、TMA	St、2-EHA	12	16
(ク)	PO-BPA、EO-BPA TPA、FA	St、2-EHA	50	8
(ケ)	PO-BPA、EO-BPA TPA、MA、TMA	St、2-EHA	30	50
(コ)	PO-BPA、EO-BPA FA、TMA	St、2-EHA	50	58
(サ)	PO-BPA、EO-BPA TPA、DSA、TMA	St、2-EHA	0	34

PO-BPA:ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物 EO-BPA:ビスフェノールAエチレンオキシド付加物
EG:エチレングリコール TPA:テレフタル酸 DSA:ドデセニルコハク酸 MA:マレイン酸 TMA:無水トリメ
リット酸 FA:フマル酸 St:スチレン BA:ブチルアクリレート 2-EHA:2-エチルヘキシルアクリレート
AA:アクリル酸

【0121】

【表3】

	結着樹脂 No.	1-中のTHF可溶分GPC					1-中のTHF 不溶分の割合	長鎖7材料化合物	
		M _w	M _w /M _n	分子量10万以上 の成分の割合	構成比II	構成比I		種類	炭素数
実施例1	(ア)	62万	155	12	30	18	10	式(1)で表わされる7材料	x = 48
実施例2	(イ)	13万	36	7	18	14	5	式(1)で表わされる7材料	x = 30
実施例3	(ウ)	120万	235	18	42	38	27	式(1)で表わされる7材料	x = 140
実施例4	(エ)	150万	270	30	47	25	40	式(1)で表わされる7材料	x = 70
実施例5	(オ)	11万	24	10	16	6	3	式(1)で表わされる7材料	x = 23
実施例6	(カ)	36万	90	14	27	21	18	式(1)で表わされる7材料	x = 36
実施例7	(ア)	55万	130	16	32	16	15	式(2)で表わされる7材料	y = 50
比較例1	(キ)	8万	27	4	10	12	8	式(1)で表わされる7材料	x = 15
比較例2	(ク)	5万	16	8	62	48	2	式(1)で表わされる7材料	x = 280
比較例3	(ケ)	40万	82	23	18	33	43	式(2)で表わされる7材料	y = 18
比較例4	(コ)	110万	208	32	30	58	48	式(2)で表わされる7材料	y = 120
比較例5	(ウ)	116万	225	16	40	38	26	-	-
比較例6	(サ)	35万	84	8	0	0	15	-	-

【0122】

【表4】

	定着特性		画像特性							
	黒部 (濃度=1.3)	白部 (濃度=0.5)	初期画像		2万枚複写後					
			画像濃度	カブリ	画像濃度	カブリ	転写中抜け	融着	クリーニング不良	定着部材汚れ
実施例1	140~240℃	150~240℃	1.40	○	1.40	○	A	A	A	A
実施例2	140~230℃	150~230℃	1.38	○	1.39	○	A	A	A	A
実施例3	150~240℃	160~240℃	1.41	○	1.40	○	A	A	A	B
実施例4	150~240℃	160~240℃	1.40	○△	1.39	○△	A	A	A	A
実施例5	150~230℃	160~230℃	1.37	○	1.36	○	B	B	B	A
実施例6	140~240℃	150~240℃	1.41	○	1.40	○	A	A	A	A
実施例7	150~230℃	160~230℃	1.36	○△	1.35	△	A	B	A	B
比較例1	150~200℃	160~210℃	1.37	○△	1.38	○△	C	B	C	B
比較例2	170~210℃	180~210℃	1.39	△×	1.33	△×	A	A	A	B
比較例3	160~220℃	170~220℃	1.36	△	1.34	△	B	C	B	C
比較例4	180~230℃	190~240℃	1.35	○△	1.32	△	B	B	B	B
比較例5	150~230℃	160~230℃	1.33	△	1.31	△	C	B	C	B
比較例6	150~210℃	160~210℃	1.29	△	1.25	△×	B	C	C	B

【0123】〔画像評価〕画像濃度はMacbeth RD918（マクベス社製）にて測定した。

【0124】カブリの評価は次のごとく行った。

【0125】「リフレクトメータ」（東京電色社製）により測定した、プリントアウト画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度（％）を算出し、カブリを下記基準で評価した。

【0126】評価基準

○・・・1.2％未満

○△・・・1.2～1.8％未満

△・・・1.8～2.5％未満

△×・・・2.5～4.0％未満

×・・・4.0％以上

【0127】転写中抜け、融着、クリーニング不良は次の基準で評価した。

A：発生せず

B：多少発生するが、画像に影響なし

C：発生し、画像にも影響が出る。

【0128】定着部材の汚れは次の基準で評価した。

A：定着部材に汚れなし

B：定着部材に少し汚れあり

C：定着部材は汚れているが画像には影響なし

D：定着部材が汚れ、画像にもオフセットが発生

【0129】

【発明の効果】本発明のトナーは、結着樹脂の上記の如き改良及び最適化により、低温定着性が良好で、耐高温オフセット性、耐ブロッキング性及び多数枚耐久性等に優れているものである。

【図面の簡単な説明】

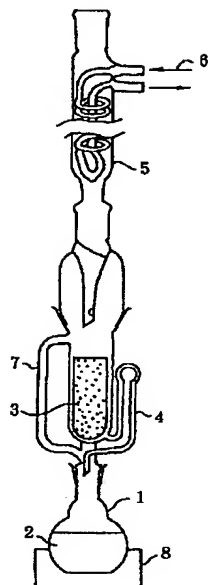
【図1】ソックスレー抽出に使用するソックスレー抽出装置の一具体例を示す概略図である。

【図2】低架橋度ポリエステル樹脂組成物のNMRスペクトルを示す。

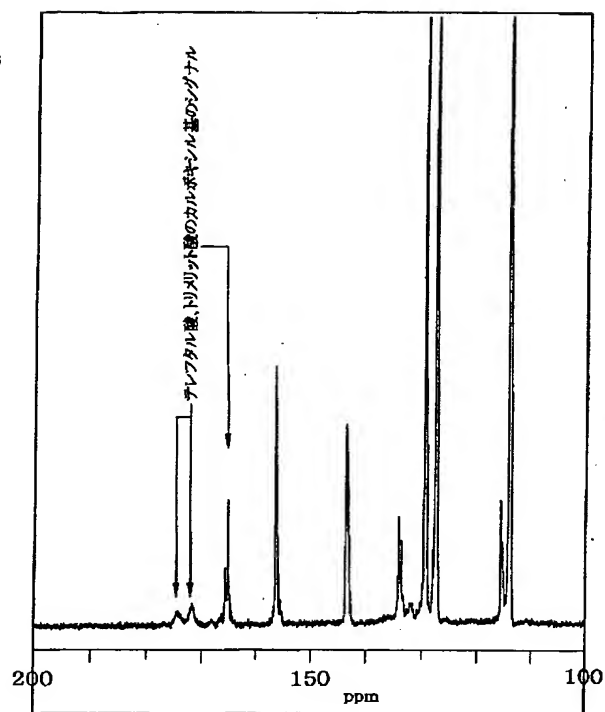
【図3】スチレン・2-エチルヘキシルアクリレート共重合体のNMRスペクトルを示す。

【図4】本発明の樹脂AのNMRスペクトルを示す。

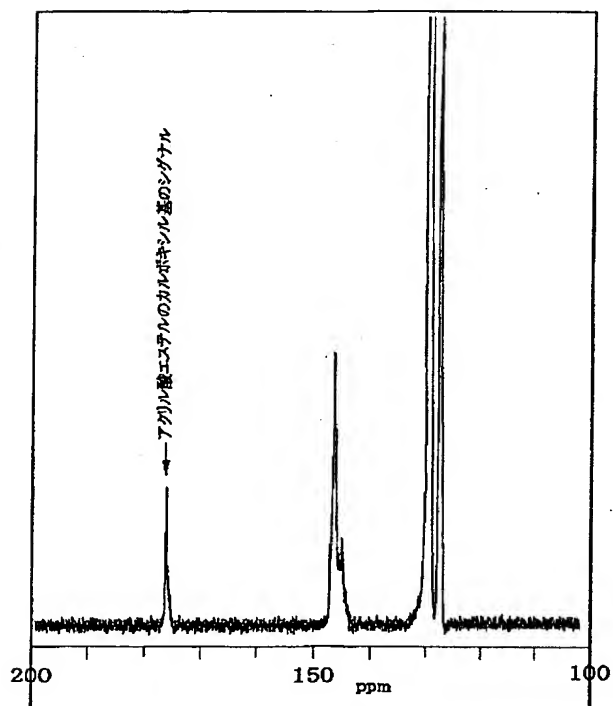
【図1】



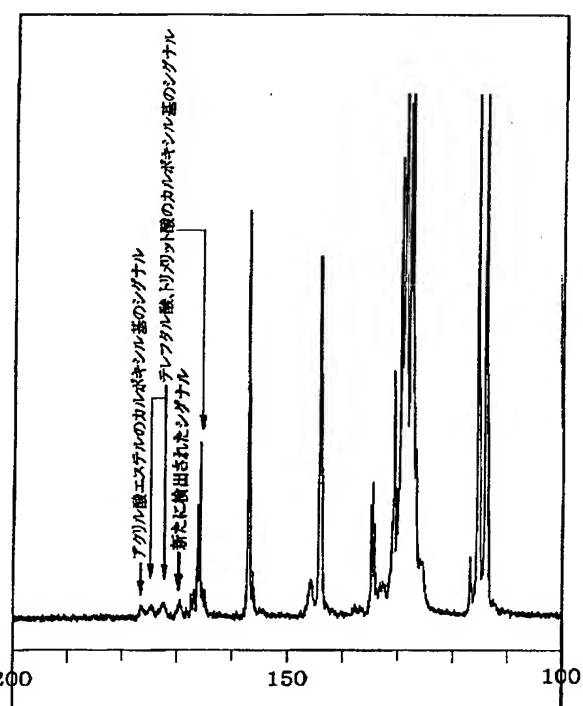
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 溝尾 祐一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 遠藤 巖一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA02 AA06 CA04 CA08
CA17 CA18 CA30 EA06 EA07
FA06

11